

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the electrolytic capacitor which used fourth class-sized annular friend JINIUMU for the cation component as an electrolytic capacitor, especially the electrolytic solution.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally an electrolytic capacitor consists of structure as shown in drawing 1. namely, -- while performing etching processing to the aluminium foil of a band-like high grade chemically or electrochemically and making an aluminium-foil front face expand to it -- this aluminium foil -- formation of an ammonium-pentaborate water solution etc. -- the anode plate electrode foil 2 which chemical conversion was carried out [foil] in liquid and made the oxide-film layer form in a front face, and the cathode electrode foil 3 which consist of aluminium foil of the high grade which performed only etching processing wind through the separator 11 which consists of Manila paper etc., and a capacitor element 1 forms. And after this capacitor element 1 sinks in the electrolytic solution for an electrolytic capacitor drive, it is contained in the sheathing case 10 of the shape of a cylinder like object with base which consists of aluminium etc. Opening of the sheathing case 10 was equipped with the obturation object 9 which consists of India rubber, and the sheathing case 10 is sealed by spinning.

[0003] As shown in drawing 2, the lead wire 4 and 5 which is the electrode cash-drawer means of a pulling [outside]-out, respectively-electrode of two poles sake is connected to the anode plate electrode foil 2 and the cathode electrode foil 3 by means, such as a stitch and ultrasonic welding. The lead wire 4 and 5 which is each electrode cash-drawer means consisted of the round bar section 6 which consists of aluminium, and a connection 7 which contacts the two-poles electrode foils 2 and 3, and the external connection 8 which consists of a metal which can be soldered has fixed them with means, such as welding, at the tip of the round bar section 6 further.

[0004] There are some in which the salt which various things are known with the engine performance of the electrolytic capacitor used, used gamma-butyrolactone as the main solvent in it, used tetra-alkylammonium ion or tetra-alkyl phosphonium ion as the cation component as a solute, and used the conjugate base of an acid as the anion component, the so-called quarternary ammonium salt, and quarternary phosphonium salt were dissolved in the electrolytic solution for an electrolytic capacitor drive with which it sinks into a capacitor element 1 (for example, JP,62-264615,A, JP,62-145713,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the electrolytic solution using this quarternary ammonium salt etc. has low electric resistance and thermal stability is excellent, there is an inclination for the electrolytic solution to tend to **** from the through tube for the lead wire 5 for the cathode cash drawers of the obturation object 9. Therefore, although the stability of the electrolytic solution using quarternary ammonium salt etc. itself was high, in order that the electrolytic solution might ****, aggravation of electrical characteristics, such as a fall of the electrostatic capacity of an electrolytic capacitor, was caused, and there was a fault from which the life as an electrolytic capacitor will become short as a result.

[0006] According to the latest research, it has become clear that **** of such the electrolytic solution happens according to an electrochemical operation of the electrolytic solution which used quarternary ammonium. In a common electrolytic capacitor, by damage on the oxide film formed in the anode plate electrode foil 2 etc., when direct current voltage is impressed, the leakage current occurs between the anode plate electrode foil 2 and the cathode electrode foil 3. The reduction reaction of dissolved oxygen or a hydrogen ion occurs by the cathode side according to generating of such the leakage current, and the concentration of the hydroxide ion of a cathode lateral electrode-electrolytic-solution interface part becomes high. This is generated in both lead wire 5 the cathode electrode foil 3 and for cathode cash drawers, and

the rise of the hydroxide-ion concentration near the lead wire 5 for cathode cash drawers, i.e., the rise of a basicity, is seen especially. And since breakage of the obturation object 9 which touches lead wire 5 with the rise of such a basicity progresses and the adhesion of lead wire 5 and the obturation object 9 is spoiled, it is thought that the hydroxide solution of strong base nature is beginning to leak outside.

[0007] That is, the leakage current of an electrolytic capacitor is the current I2 which flows [in / as shown in drawing 3 (a) / the cathode section] in the cathode electrode foil 3. Current I1 which flows to the lead wire 5 for cathode cash drawers I1 is the sum. Usually, the direction of the rest potential E1 of the lead wire 5 for cathode cash drawers is the rest potential E2 of the cathode electrode foil 3. In direct-current loaded condition, since electropositive potential is shown, when a cathode side carries out cathodic polarization, first, a current flows to lead wire 5 and the reduction reaction of dissolved oxygen or a hydrogen ion occurs. And at the dissolved oxygen on this lead wire 5, or the reduction reaction of a hydrogen ion, the current it becomes impossible to process flows in the cathode electrode foil 3, and the dissolved oxygen on the cathode electrode foil 3 or the reduction reaction of a hydrogen ion occurs. And ***** of the cathode electrode foil 3 is large compared with ***** of lead wire 5, and the polarization resistance of the cathode electrode foil 3 becomes small rather than the polarization resistance of lead wire 5. therefore, rated value IT of the leakage current of an electrolytic capacitor Becoming potential ET **** -- current I2 which flows in the cathode electrode foil 3 although the direction is large -- lead wire 5 -- current I1 It will be in the condition of flowing. Therefore, in direct-current loaded condition, the condition that a current flowed also followed the lead wire 5 for cathode cash drawers, in the front face of lead wire 5, the reduction reaction of dissolved oxygen or a hydrogen ion arose, and the generated basic hydroxide ion has always caused aggravation of obturation precision.

[0008] Although the behavior of such an electrode foil and the electrolytic solution in the interface of lead wire may happen similarly in the electrolytic solution which does not contain quarternary ammonium salt, when the third class ammonium salt is used, for example, since the volatility of the cation which there is no generation of a basic salt itself, or was generated is high, it is thought that un-arranging, such as ****, have not arisen.

[0009] Moreover, as shown in international application and PCT/JP 94/02028 recently, when quarternary ammonium salt or the fourth class phosphonium salt glue uses a fourth class-ized annular friend JINIUMU salt, the attempt which is going to prevent **** of the electrolytic solution is performed. Although this fourth class-ized annular friend JINIUMU salt can control **** of the electrolytic solution considerably when conventional quarternary ammonium salt or the fourth class phosphonium salt is used, it is not level sufficient still practically in a load and the both sides of unloaded condition.

[0010] This invention improves this fault and it aims at preventing **** of the electrolytic capacitor using a fourth class-ized annular friend JINIUMU salt etc., and aiming at improvement in a life property.

[0011]

[Means for Solving the Problem] This invention the cathode electrode foil which formed in surface some or surface all the coat which consists of a metal nitride or a metal while having a cathode cash-drawer means by which the insulating layer was formed to the anode plate electrode foil equipped with the anode plate cash-drawer means, and surface some or surface all It winds through a separator, a capacitor element is formed, and it is characterized by having sunk in and containing the electrolytic solution which contains the fourth class salt and oxidizer of an annular amidine compound in this capacitor element in a cylinder-like-object-with-base-like sheathing case.

[0012] Moreover, the insulating layer formed in surface some or surface all of a cathode cash-drawer means consists of an anodic oxide film layer which consists of an aluminum oxide, can illustrate titanium nitride, zirconium nitride, tantalum nitride, and niobium nitride as a metal nitride which covers surface some or surface all of a cathode electrode foil, and can illustrate titanium, a zirconium, a tantalum, and niobium as a metal. Moreover, a nitro compound can be used as an oxidizer added to the electrolytic solution. Furthermore, while a cathode cash-drawer means contains the round bar section which consists of aluminum, and a plate-like connection, said insulating layer is characterized by the thing of the front face of the round bar section for which all are covered mostly at least. moreover, the insulating layer which an anode plate cash-drawer means becomes from an aluminum oxide while containing the round bar section which consists of aluminum, and a plate-like connection -- at least -- the front face of the round bar section -- it is still more suitable if all are covered mostly.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The structure of an aluminium electrolytic capacitor has taken the same structure as the former, as shown in drawing 1 and drawing 2. A capacitor element 1 winds and forms the anode plate foil 2 and the cathode foil 3 through a separator 8. Moreover, as shown in drawing 2, the lead wire 4 and lead wire 5 which are an anode plate cash-drawer means and a cathode cash-drawer means are connected to the anode plate foil 2 and the cathode foil 3, respectively. Such lead wire 4 and lead wire 5 consist of the round bar section 6 which followed the connection 7

linked to each foil, and the connection 7, and an external connection 8 welded to the round bar section 6. In addition, each foil and lead wire are mechanically connected by the stitching method, ultrasonic welding, etc.

[0014] After the anode plate foil 2 etches chemically in an acidic solution, or electrochemically the aluminum foil of 99% or more of purity and carries out surface expansion processing, it performs chemical conversion in water solutions, such as ammonium pentaborate or adipic-acid ammonium, and the thing in which the anodic oxide film layer was formed on the front face is used for it.

[0015] Moreover, what etched the aluminum foil of 99% or more of purity like the anode plate foil 2 is used for the cathode foil 3. And the coat which consists of a metal nitride or a metal is formed in surface some or surface all at this cathode foil 3. As this metal nitride, titanium nitride, zirconium nitride, tantalum nitride, niobium nitride, etc. are mentioned, and titanium, a zirconium, a tantalum, niobium, etc. are mentioned as a metal. Furthermore, the insulating layer is formed in surface some or surface all of lead wire 5. The anodic oxide film which is obtained as this insulating layer by the chemical conversion by the ammonium pentaborate water solution, the ammonium phosphate water solution, or the adipic-acid ammonium water solution and which consists of an aluminum oxide can be mentioned. furthermore -- at least -- the front face of the round bar section 6 of lead wire 5 -- it is suitable if all are covered mostly. Moreover, it is still more suitable if lead wire 4 is equipped with the same insulating layer as lead wire 5.

[0016] The electrolytic solution for the drive of an electrolytic capacitor is sunk into the capacitor element 1 constituted as mentioned above. The salt which uses gamma-butyrolactone and ethylene GUREKORU as the main solvent as the electrolytic solution, uses the conjugate base of an acid as an anion component, and uses fourth class-sized annular friend JINIUMU as a cation component is dissolved, and the electrolytic solution which added the oxidizer further is used.

[0017] As an acid used as an anion component, a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, a maleic acid, a benzoic acid, a toluic acid, enanthic acid, a malonic acid, etc. can be mentioned.

[0018] Moreover, the fourth class-sized annular friend JINIUMU ion used as a cation component is the cation which formed N, N, and a ring compound with an N'-permutation amidine radical into 4 class, and the following compounds are mentioned as a ring compound with N, N, and an N'-permutation amidine radical. an imidazole monocycle compound (1-methyl imidazole and 1-phenyl imidazole --) 1, 2-dimethyl imidazole, 1-ethyl-2-methylimidazole, 1, 2-dimethyl imidazole, 1-ethyl-2-methylimidazole, Imidazole homologs, such as 1, 2-dimethyl imidazole, 1 and 2, and a 4-trimethyl imidazole, Oxy-alkyl derivatives, such as a 1-methyl-2-oxyethyl imidazole and a 1-methyl-2-oxyethyl imidazole, Amino derivatives, such as a nitro derivative [, such as 1-methyl-4(5)-nitroimidazole,], 1, and 2-dimethyl-5 (4)-amino imidazole etc., a benzimidazole compound (1-methyl benzimidazole and 1-methyl-2-benzimidazole --) the compound (1-methyl imidazoline --) which has 2-imidazoline rings, such as a 1-methyl-5(6)-nitrobenzo imidazole 1, 2-dimethyl imidazoline, 1 and 2, 4-trimethyl imidazoline, 1-methyl-2-phenyl imidazoline, 1-ethyl-2-methyl-imidazoline, 1, 4-dimethyl-2-ethyl imidazoline, 1-methyl-2-ethoxy methyl imidazoline, etc., It is the compound (1-methyl - 1, 4, 5, a 6-tetrahydro pyrimidine, 1, 2-dimethyl - 1, 4, 5, a 6-tetrahydro pyrimidine, 1, 5-diazabicyclo [4, 3, 0] nonene-5 grade) which has a tetrahydro pyrimidine ring.

[0019] Moreover, as an oxidizer, nitro compounds, such as nitro benzoic acids, nitro anisoles, nitrophenols, and nitro naphthols, etc. can be used.

[0020] The capacitor element 1 which sank in the above electrolytic solutions is contained in the sheathing case 10 which consists of cylinder-like-object-with-base-like aluminum, the obturation object 9 made of isobutylene isoprene rubber which has the through tube which derives lead wire 4 and 5 to the open end of the sheathing case 10 is inserted, and an electrolytic capacitor is further obturated by caulking ***** for the edge of the sheathing case 10.

[0021] The electrolytic capacitor of the above this invention has a very good **** property. This reason is imagined to be as follows.

[0022] As mentioned above, in the electrolytic capacitor using the electrolytic solution containing quarternary ammonium salt, since the rest potential of the lead wire 5 for cathode cash drawers is ** from the rest potential of the cathode electrode foil 3, at the time of a direct-current load, aggravation of obturation precision will be brought about by the basic hydroxide ion which cathodic current concentrated on lead wire 5, and was generated.

[0023] Furthermore, since in the case of the electrolytic solution which dissolved the fourth class-sized friend JINIUMU salt the hydroxide ion generated by the reduction reaction of such dissolved oxygen or a hydrogen ion reacted with the fourth class-sized friend JINIUMU and it disappeared, it was thought that **** could be prevented. However, it became clear that the reaction of the hydroxide ion and the fourth class-sized friend JINIUMU did not advance [the pH value of a cathode lateral electrode-electrolytic-solution interface part] completely or less by 12, but the hydroxide ion remained. Therefore, **** cannot be completely controlled, although improved from quarternary ammonium salt.

[0024] On the other hand, in the invention in this application, while forming in the front face of a cathode electrode foil the coat which consists of a metal nitride, the insulating layer which consists of an anodic oxide film layer is formed in

the front face of a cathode cash-drawer means. Therefore, as shown in drawing 3 (b), it is the rest potential E2 of a cathode electrode foil. Rest potential E1 of a cathode cash-drawer means Electropositive potential comes to be shown and the potential of a cathode electrode foil and a cathode cash-drawer means can be reversed.

[0025] That is, if the load of the direct current is carried out in the invention in this application, a current will flow in a cathode electrode foil first, and the reduction reaction of dissolved oxygen or a hydrogen ion will occur on a cathode electrode foil. And as for the polarization resistance of a cathode electrode foil with larger ***** than a cathode cash-drawer means, the reduction reaction of the oxidizer in the electrolytic solution becomes remarkably small rather than the polarization resistance of a cathode cash-drawer means conjointly at this reduction reaction. Therefore, rated value IT of the leakage current of an electrolytic capacitor Becoming potential ET The conventional potential ET It compares and shifts in the direction of ** remarkably. And the insulating layer formed in the front face of a cathode cash-drawer means is a current I1 further. Since it controls, generation of a basic hydroxide [/ near the cathode cash-drawer means] can no longer be seen hardly, and the bad influence to an obturation object etc. can be reduced.

[0026] In addition, the technique of making a cathode electrode foil covering metal nitrides, such as titanium nitride, with means, such as vacuum evaporation, is proposed from the former (for example, JP,2-117123,A, JP,4-61109,A, JP,4-329620,A). However, these proposals are not the things [aiming at the inversion of the potential of a cathode electrode foil and a cathode cash-drawer means] aiming at expansion of the surface area by the side of a cathode foil like the invention in this application. That is, since it does not have the intention of expansion of surface area in the invention in this application, it is not necessary to cover a metal nitride to all of cathode electrode foil front faces. For example, if titanium nitride is covered only on the surface of one side or titanium nitride is covered with the area of a fixed rate, it will check that the same effectiveness is acquired. Moreover, current I1 which flows to the lead wire by the side of the cathode shown in drawing 3 (b) even if it uses for a front face only the cathode electrode foil which covered titanium nitride It cannot control completely but is also checking ****(ing) by impression of a prolonged direct current as a result.

[0027] Moreover, when it is no-load and is left, since the potentials of lead wire 5 and a cathode foil differ, in the conventional electrolytic capacitor, a local battery will consist of lead wire 5 and a cathode foil. And it is the natural immersion potential E1 as mentioned above. The direction is the natural immersion potential E2 of a cathode foil. Since electropositive potential is shown, the reduction reaction of dissolved oxygen or a hydrogen ion will occur near the lead wire 5, the hydroxide ion will be generated, and aggravation of obturation precision will be caused.

[0028] However, in this invention, the electrode foil in which the coat which consists of a metal nitride or a metal was formed to surface some or surface all is used for the cathode foil, and it is the natural immersion potential E2 of a cathode foil. The direction is the natural immersion potential E1 of lead wire 5. Since electropositive potential is shown, the reduction reaction of dissolved oxygen or a hydrogen ion is produced in a cathode foil side. It seems that that is, the hydroxide ion does not occur near the lead wire 5, therefore the adhesion precision of lead wire 5 and obturation rubber gets worse, and **** is not caused.

[0029] Furthermore, in the case of no-load neglect, when the external connection by the side of an anode plate and the external connection by the side of cathode contact and the aluminum which is ** is used for lead wire 4 rather than a cathode foil, a local battery will be constituted from the lead wire 4 and the cathode foil by the side of an anode plate, and the reduction reaction of dissolved oxygen or a hydrogen ion will occur near the lead wire 4. Consequently, the hydroxide ion will be generated at an anode plate side, and aggravation of obturation precision will be caused. Therefore, it is desirable that the insulating layer which consists of an aluminum oxide changes into a **** condition by [of the front face of the round bar section] covering all mostly at least than a cathode foil while lead wire 4 contains the round bar section which consists of aluminum, and a plate-like connection.

[0030] In the invention in this application, **** is prevented and a load and no-load are considered to feel and to be by the above reasons.

[0031]

[Example] Next, an example is shown and this invention is explained. Since the structure of an electrolytic capacitor has taken the same structure as the former, it explains with reference to drawing 1 and drawing 2. A capacitor element 1 winds and forms the anode plate electrode foil 2 and the cathode electrode foil 3 through a separator 11. Moreover, as shown in drawing 2, the lead wire 4 for anode plate cash drawers and the lead wire 5 for cathode cash drawers are connected to the anode plate electrode foil 2 and the cathode electrode foil 3, respectively.

[0032] Such lead wire 4 and 5 consists of the connection 7 which contacts an electrode foil, this connection 7, the round bar section 6 formed in one, and an external connection 8 which fixed at the tip of the round bar section 6. Moreover, in a connection 7 and the round bar section 6, 99% of aluminum and the external connection 8 consist of coppering iron steel wire (henceforth CP line). The anodic oxide film which consists of an aluminum oxide by the chemical conversion

by the ammonium phosphate water solution of these lead wire 4 and 5 is formed in the front face of the round bar section 6 at least. These lead wire 4 and 5 is electrically connected to the two-poles electrode foils 2 and 3 by means, such as a stitch and ultrasonic welding, in the connection 7, respectively.

[0033] After the anode plate electrode foil 2 etches the aluminium foil of 99.9% of purity chemically in an acidic solution, or electrochemically and carries out surface expansion processing, it performs chemical conversion in the water solution of acid-acid ammonium, and the thing in which the anodic oxide film layer was formed on the front face is used for it.

[0034] Moreover, what etched the aluminium foil of 99.9% of purity like the anode plate electrode foil 2 is used for the cathode electrode foil 3. And titanium nitride or zirconium nitride is covered with vacuum deposition to all of the front faces of this cathode electrode foil 3. In addition, although the coat layer which consists of metal nitrides, such as titanium nitride, in this example is covered all over the cathode electrode foil 3, it may cover a metal nitride if needed in some cathode electrode foils 3, for example, the whole surface of the cathode electrode foil 3.

[0035] The electrolytic solution for the drive of an electrolytic capacitor is sunk into the capacitor element 1 constituted as mentioned above. Gamma-butyrolactone (75 sections) was used as the solvent as the electrolytic solution, the fourth class(methyl)-ized salt (25 sections) of 1, 2, and 4-trimethyl phthalic-acid mono-imidazolinewas dissolved as a solute, and what added the 1 section of oxidizers was used.

[0036] While containing the capacitor element 1 which sank in the above electrolytic solutions in the sheathing case 10 which consists of cylinder-like-object-with-base-like aluminum and equipping opening of the sheathing case 10 with the obturation object 9, spinning is performed to the edge of the sheathing case 10, and the sheathing case 10 is sealed. The obturation object 9 consisted of India rubbers, such as isobutylene isoprene rubber, and is equipped with the through tube which derives lead wire 4 and 5, respectively.

[0037] The electrolytic capacitor constituted as mentioned above was compared with the electrolytic capacitor of the example of a comparison, and the conventional example. At 105 degrees C, conditions carried out 35V load of the rated voltage, and judged existence of **** of the subsequent electrolytic solution for 2000 hours. The result is shown in (Table 1). Moreover, by 105-degreeC, it was left for 2000 hours and existence of **** of the electrolytic solution was judged similarly. The result is shown in (Table 2).

[0038]

[Table 1]

| | 陰極箔 | 金属空化物厚 (μm) | リード線 化成処理 | 酸化剤 | 液出 |
|-------|---------|-----------------------------|--------------|-----------|-------|
| 実施例 1 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | タリントフェノール | 0/25 |
| 実施例 2 | ZrN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | パラントフェノール | 0/25 |
| 比較例 1 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | なし | 1/25 |
| 比較例 2 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | なし | パラントフェノール | 1/25 |
| 比較例 3 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | なし | なし | 3/25 |
| 比較例 4 | 99.9%A1 | — | あり | パラントフェノール | 7/25 |
| 比較例 5 | 99.9%A1 | — | あり | なし | 7/25 |
| 比較例 6 | 99.9%A1 | — | なし | パラントフェノール | 7/25 |
| 従来例 1 | 99.9%A1 | — | なし | なし | 10/25 |

[0039]

[Table 2]

| | 陰極箔 | 金属窒化物厚 (μm) | リード線 化成処理 | 酸化剤 | 液出 |
|-------|---------|-----------------------------|--------------|------------|------|
| 実施例 1 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | パラニトロフェノール | 0/25 |
| 実施例 2 | ZrN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | パラニトロフェノール | 0/25 |
| 比較例 1 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | なし | 1/25 |
| 比較例 2 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | なし | パラニトロフェノール | 1/25 |
| 比較例 3 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | なし | なし | 2/25 |
| 比較例 4 | 99.9%Al | — | あり | パラニトロフェノール | 6/25 |
| 比較例 5 | 99.9%Al | — | あり | なし | 6/25 |
| 比較例 6 | 99.9%Al | — | なし | パラニトロフェノール | 6/25 |
| 従来例 1 | 99.9%Al | — | なし | なし | 8/25 |

[0040] Although **** can be controlled to some extent in a load and no-load [both] so that the example 3 of a comparison in which the coat which becomes a cathode electrode foil from a metal nitride was formed may see when the fourth class salt of an annular amidine is used as a solute of the electrolytic solution so that clearly from (Table 1) and (Table 2), it is difficult to control completely. moreover, **** cannot be prevented in the example 6 of a comparison which looked oxidizers, such as a nitro compound, like [the electrolytic solution], and was added, and **** cannot be prevented in the example 5 of a comparison in which insulating layers, such as an anodic oxide film which consists of an aluminum oxide, were formed, in the round bar section of the lead wire by the side of the cathode which is the cash-drawer means of a cathode electrode. Furthermore, in the examples 1, 2, and 4 of a comparison which combined two elements among three elements, form [forming a metal nitride coat in the above cathode electrode foil, adding an oxidizer to the electrolytic solution, and] an insulating layer in the round bar section of lead wire, **** cannot be prevented completely. In the examples 1 and 2 which combined all of three elements mentioned to this application, **** can be prevented completely.

[0041] Next, another example of this invention is explained. The structure of a capacitor and a process are the same as that of the above-mentioned example, and performed chemical conversion to the round bar section of lead wire in ammonium phosphate. As the electrolytic solution, gamma - butyrolactone (75 sections) was used as the solvent, the fourth class salt (25 sections) of annular amidine compounds other than the fourth class(methyl)-ized salt of 1, 2, and 4-trimethyl phthalic-acid mono-imidazolinewas dissolved as a solute, and what added the 1 section of PARANITORO phenols as an oxidizer was used. At 105 degrees C, conditions carried out 35V load of the rated voltage, and judged existence of **** of the subsequent electrolytic solution for 2000 hours. The result is shown in (Table 3). Moreover, by 105-degreeC, it was left for 2000 hours and existence of **** of the electrolytic solution was judged similarly. The result is shown in (Table 4). The trial was performed in the state of sealing, respectively.

[0042]

[Table 3]

| | 溶質 | 陰極箔 | 液出 |
|-------|---|---------|-------|
| 実施例 3 | フタル酸モノ (1-エチル-2-メチル イミダゾリン) メチル四級化塩 | TiN 蒸着 | 0/50 |
| 実施例 4 | フタル酸モノ (1,5-ジアザピシクロ [4,3,0] ノネン-5) メチル四級化塩 | TiN 蒸着 | 0/50 |
| 実施例 5 | フタル酸モノ (1,2-ジメチル イミダゾール) メチル四級化塩 | TiN 蒸着 | 0/50 |
| 比較例 7 | フタル酸モノ (1-エチル-2-メチル イミダゾリン) メチル四級化塩 | 99.9%AL | 5/50 |
| 比較例 8 | フタル酸モノ (1,5-ジアザピシクロ [4,3,0] ノネン-5) メチル四級化塩 | 99.9%AL | 9/50 |
| 比較例 9 | フタル酸モノ (1,2-ジメチル イミダゾール) メチル四級化塩 | 99.9%AL | 13/50 |

[0043]

[Table 4]

| | 溶質 | 陰極箔 | 液出 |
|-------|---|---------|-------|
| 実施例 3 | フタル酸モノ (1-エチル-2-メチル イミダゾリン) メチル四級化塩 | TiN 蒸着 | 0/50 |
| 実施例 4 | フタル酸モノ (1,5-ジアザピシクロ [4,3,0] ノネン-5) メチル四級化塩 | TiN 蒸着 | 0/50 |
| 実施例 5 | フタル酸モノ (1,2-ジメチル イミダゾール) メチル四級化塩 | TiN 蒸着 | 0/50 |
| 比較例 7 | フタル酸モノ (1-エチル-2-メチル イミダゾリン) メチル四級化塩 | 99.9%AL | 5/50 |
| 比較例 8 | フタル酸モノ (1,5-ジアザピシクロ [4,3,0] ノネン-5) メチル四級化塩 | 99.9%AL | 8/50 |
| 比較例 9 | フタル酸モノ (1,2-ジメチル イミダゾール) メチル四級化塩 | 99.9%AL | 12/50 |

[0044] Also in the examples 3-5 using the fourth class salt of annular amidine compounds other than the fourth class (methyl)-ized salt of 1, 2, and 4-trimethyl phthalic-acid mono-imidazoline, **** is completely controlled [in / in a load and no-load / the invention in this application] so that clearly from (Table 3) and (Table 4).

[0045]

[Effect of the Invention] Since the insulating layer which consists of an anodic oxide film layer is formed in the front face of a cathode cash-drawer means while forming in the front face of a cathode electrode foil the coat which consists of a metal nitride or a metal according to this invention, the potential of a cathode electrode foil and a cathode cash-drawer means can be reversed. And potential of a cathode electrode foil can be further made into dominance according to a reduction operation of the oxidizer in the electrolytic solution. Furthermore, the insulating layer which consists of an anodic oxide film can be formed in the front face of an anode plate cash-drawer means, and potential of a cathode foil can be made into dominance. Therefore, in a load and no-load both sides, **** from the cathode electrode cash-drawer means in the electrolytic capacitor which used the fourth class salt of an annular amidine compound for the solute of the electrolytic solution, or an anode plate electrode cash-drawer means can be prevented, the fall of the electrostatic capacity accompanying reduction in the electrolytic solution is prevented, and reinforcement of an electrolytic capacitor and high-reliability-ization can be attained.

[Translation done.]

特開平11-67600

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|-------|--------------------|
| H 0 1 G 9/008 | | H 0 1 G 9/04 3 5 8 |
| 9/035 | | 3 4 0 |
| 9/04 | 3 4 0 | 9/02 3 1 1 |

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| (21) 出願番号 特願平9-243337 | (71) 出願人 000228578 日本ケミコン株式会社 |
| (22) 出願日 平成9年(1997) 8月25日 | 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 |
| | (72) 発明者 玉光 賢次 |
| | 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 |
| | 日本ケミコン株式会社内 |
| | (72) 発明者 小澤 正 |
| | 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 |
| | 日本ケミコン株式会社内 |

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 9 頁)

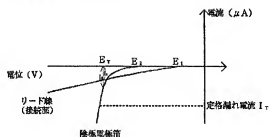
(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ

(57) 【要約】

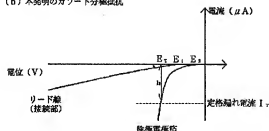
【課題】 環状アミン化合物の四級塩を電解液に用いた電解コンデンサにおいて、陰極部からの液出を防止する。

【解決手段】 表面に酸化皮膜などからなる絶縁層を形成した陰極引出し手段と、表面に窒化チタンなどからなる皮膜を形成した陰極電極箔を備えたコンデンサ素子に、環状アミン化合物の四級塩と酸化剤とを含む電解液を含浸することによって、電気化学的特性の制御を行い、液出を防ぐ。

(a) 従来例のカソード分極抵抗



(b) 本発明のカソード分極抵抗



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰極引出し手段を備えた陰極電極箔と、表面の一部又は全部に絶縁層を形成した陰極引出し手段を備えたとともに表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成した陰極電極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に環状アミノ化合物の四級塩と酸化剤とを含む電解液を含浸して外装ケースに収納した電解コンデンサ。

【請求項2】 請求項1において、陰極引出し手段の表面の一部又は全部に形成する絶縁層が、酸化的アルミニウムからなる陽極酸化皮膜層である電解コンデンサ。

【請求項3】 請求項1において、金属窒化物が、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブであり、金属がチタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブである電解コンデンサ。

【請求項4】 請求項1において、酸化剤が、ニトロ化合物である電解コンデンサ。

【請求項5】 請求項1において、陰極引出し手段が、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、前記絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆っている電解コンデンサ。

【請求項6】 請求項1において、陰極引出し手段が、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、酸化的アルミニウムからなる絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆っている電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は電解コンデンサ、特に電解液として、四級化環状アミノ化合物をカチオン成分に用いた電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 電解コンデンサは、一般的には図1に示すような構造からなる。すなわち、帯状の高純度のアルミニウム箔に、化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施して、アルミニウム箔表面を拡大させるとともに、このアルミニウム箔を硝酸アンモニウム水溶液等の化成液の中に化成処理して表面に酸化皮膜層を形成させた陽極電極箔2と、エッチング処理のみを施した高純度のアルミニウム箔からなる陰極電極箔3とを、マニラ紙等からなるセパレータ11を介して巻回してコンデンサ素子1を形成する。そして、このコンデンサ素子1は、電解コンデンサ駆動用の電解液を含浸した後、アルミニウム等からなる有底筒状の外装ケース10に収納する。外装ケース10の開口部には弾性ゴムからなる封口体9を装着し、絞り加工により外装ケース10を密封している。

【0003】 陽極電極箔2、陰極電極箔3には、図2に示すように、それぞれ両極の電極を外部に引き出すた

2

めの電極引出し手段であるリード線4、5がステッチ、超音波溶接等の手段により接続されている。それぞれの電極引出し手段であるリード線4、5は、アルミニウムからなる丸棒部6と、両極電極箔2、3に直接する接続部7からなり、さらに丸棒部6の先端には、半田付け可能な金属からなる外部接続部8が溶接等の手段で固着されている。

【0004】 コンデンサ素子1に含浸される電解コンデンサ駆動用の電解液には、使用される電解コンデンサの性能によって種々のものが知られており、その中でチロクロクトンを主溶媒とし、溶質としてテトラアルキルアンモニウムイオン、又はテトラアルキルホスホニウムイオンをカチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩、いわゆる第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩を溶解させたものがある（例えば特開昭62-264615号公報、特開昭62-145713号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 この第四級アンモニウム塩等を用いた電解液は電気抵抗が低く、かつ熱安定性が優れているが、封口体9の陰極引出し用のリード線5のための貫通孔から電解液が漏れ出しやすいという傾向がある。そのため、第四級アンモニウム塩等を用いた電解液自体の安定性は高いものの、電解液が漏出するために電解コンデンサの静電容量の低下等の電気的特性的悪化を招き、結果として電解コンデンサとしての寿命が短いものになってしまう欠点があった。

【0006】 最近の研究によれば、このような電解液の漏出は第四級アンモニウムを用いた電解液の電気化学的作用により起こることが判明している。一般的な電解コンデンサでは、陽極電極箔2に形成された酸化皮膜の損傷等により、直流電圧を印加した際に陽極電極箔2と陰極電極箔3との間で漏れ電流が発生する。このような漏れ電流の発生により陰極側で溶存酸素又は水素イオンの還元反応が起こり、陰極側電極-電解液界面部分の酸化物質イオンの濃度が高くなる。これは陰極電極箔3と陰極引出し用のリード線5の間で発生しており、特に陰極引出し用のリード線5の近傍での水酸化物質イオン濃度の上昇、すなわち塩基性の上昇が見られる。そして、このような塩基性の上昇に伴ってリード線5と接触している封口体9の破損が進み、リード線5と封口体9との密着性が損なわれることから、塩基性の水酸化物質が外部に漏れ出しているものと考えられている。

【0007】 すなわち、図3(a)中に示すように、電解コンデンサの漏れ電流は、陰極部においては陰極電極箔3に流れる電流I₁と陰極引出し用のリード線5に流れる電流I₂の和となっている。通常は、陰極引出し用のリード線5の自然電位E₁の方が陰極電極箔3の自然電位E₂よりも貴な電位を示すので、直流負荷状態では陰極側がカソード分極するとき、まず、リード線5に電

流が流れて溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生する。そして、このリード線5上での溶存酸素又は水素イオンの還元反応では処理できなくなる電流が陰極電極箔3に流れて陰極電極箔3上での溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生する。そして、陰極電極箔3の活表面積はリード線5の活表面積に比べ大きく、陰極電極箔3の分極抵抗はリード線5の分極抵抗より小さくなる。したがって、電解コンデンサの漏れ電流の定格値 I_1 となる電位 E_1 では、陰極電極箔3に流れる電流 I_2 の方が大きいものの、リード線5でも電流 I_1 が流れている状態となる。そのため、直流負荷状態では陰極引出し用のリード線5にも電流が流れる状態が続き、リード線5の表面において常に溶存酸素又は水素イオンの還元反応が生じ、生成した塩基性水酸化物イオンが封口精度の悪化を引き起こしている。

【0008】このような電極箔およびリード線の界面における電解液の挙動は、第四級アンモニウム塩を含まない電解液においても同様起こり得るが、例えば第三級アンモニウム塩を用いた場合は、塩基性塩の生成自体が少なく、あるいは生成されたカチオンの揮発性が高いことから液出などの不都合が生じていないものと考えられる。

【0009】また、最近、国際出願、PCT/J P 94/02028に示されるように、四級化環状アミノニウム塩を四級アンモニウム塩あるいは四級ホスホニウム塩にかわって用いることによって、電解液の液出を防止しようとする試みが行われている。この四級化環状アミノニウム塩は、従来の四級アンモニウム塩あるいは四級ホスホニウム塩を用いた場合に比較すると、電解液の液出をかなり抑制することができるが、負荷、無負荷状態の双方において、まだ実用上十分なレベルではない。

【0010】この発明はこの欠点を改善するもので、四級化環状アミノニウム塩等を用いた電解コンデンサの液出を防止し寿命特性の向上を図ることを目的とする。

【0011】

【課題を解決しようとする手段】この発明は、陽極引出し手段を備えた陽極電極箔と、表面の一部又は全部に絶縁層を形成した陰極引出し手段を備えたとともに表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成した陰極電極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に環状アジン化合物の四級塩と酸化剤を含む電解液を含浸して有底筒状の外装ケースに収納したことを特徴としている。

【0012】また、陰極引出し手段の表面の一部又は全部に形成される絶縁層は、酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜層となり、陰極電極箔の表面の一部又は全部を被覆する金属窒化物としては、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブを、金属としてはチタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブを例示することができる。また電解液に添加する酸化剤としては、

ニトロ化合物を用いることができる。更に、陰極引出し手段は、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、前記絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆っていることを特徴としている。また、陽極引出し手段が、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、酸化アルミニウムからなる絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆っていること、さらに好適である。

【0013】

【発明の実施の形態】アルミニウム電解コンデンサの構造は図1、図2に示すように、従来と同じ構造をとっている。コンデンサ素子1は陽極箔2と、陰極箔3をセパレータ8を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極箔2、陰極箔3には陽極引出し手段及び陰極引出し手段である、リード線4、リード線5がそれぞれ接続されている。これらのリード線4、リード線5は、それぞれの箔と接続する接続部7と接続部7と連続した丸棒部6、及び丸棒部6に溶接された外部接続部8より構成されている。なお、それぞれの箔とリード線はステッチ法や超音波溶接等により機械的に接続されている。

【0014】陽極箔2は、純度99%以上のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして表面処理した後、ホウ酸アンモニウムあるいはアジピン酸アンモニウム等の水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。

【0015】また、陰極箔3は、陽極箔2と同様に純度99%以上のアルミニウム箔をエッチングしたものをを用いる。そして、この陰極箔3には表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成している。この金属窒化物としては、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブ等が、金属としては、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ等が挙げられる。さらに、リード線5の表面の一部又は全部に絶縁層を形成している。この絶縁層としては、ホウ酸アンモニウム水溶液、リン酸アンモニウム水溶液あるいはアジピン酸アンモニウム水溶液等による化成処理によって得られる、酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜等を挙げることができる。さらに、少なくともリード線5の丸棒部6の表面のほぼ全部を覆っていること好適である。また、リード線4が、リード線5と同様な絶縁層を備えていることさらに好適である。

【0016】上記のように構成したコンデンサ素子1に、電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。電解液としては、 α -ピロラクトンやエチレングレコールを主溶媒とし、酸の共役塩基をアニオン成分とし、四級化環状アミノニウムをカチオン成分とする塩を溶解し、さらに酸化剤を添加した電解液を用いる。

【0017】アニオン成分となる酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、安息香

酸、トルイル酸、エナント酸、マロン酸等を挙げることができる。

【0018】また、カチオン成分となる四級化環状アミジニウムイオンは、N、N、N'-置換アミジニ基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N、N、N'-置換アミジニ基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単環化合物（1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1、2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1、2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1、2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1、2-ジメチルイミダゾール、1、2-ジメチルイミダゾール、1、2-4-トリメチルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4（5）-ニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1、2-ジメチル-5（4）-アミノイミダゾール等のアミノ誘導体等）、ベンゾイミダゾール化合物（1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンゾイミダゾール、1-メチル-5（6）-ニトロベンゾイミダゾール等）、2-イミダゾリン環を有する化合物（1-メチルイミダゾリン、1、2-ジメチルイミダゾリン、1、2、4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1、4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン等）、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物（1-メチル-1、4、5、6-テトラヒドロピリミジン、1、2-ジメチル-1、4、5、6-テトラヒドロピリミジン、1、5-ジアザピシクロ〔4、3、0〕ノネン-5等）等である。

【0019】また、酸化剤としては、ニトロ安息香酸類、ニトロアニソール類、ニトロフェノール類、ニトロナフトール類等のニトロ化合物等を用いることができる。

【0020】以上のような電解液を含浸したコンデンサ素子10を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口端部に、リード線4、5を導出する貫通孔を有するブチルゴム製の封口体9を挿入し、さらに外装ケース10の端部を加締めることにより電解液の封口を行う。

【0021】以上の本発明の電解コンデンサは、液出特性が非常に良好である。この理由は以下のようであると推察される。

【0022】前述のように、第四級アンモニウム塩を含む電解液を用いた電解コンデンサにおいては、陰極引出しのリード線5の自然電位が陰極電極3の自然電位より貴であるため、直流負荷時にはリード線5にカソード電流が集中し、生成した塩基性水酸化物イオンによって封口精度の悪化をもたらすことになる。

【0023】さらに、四級化アミジニウム塩を溶解した

電解液の場合には、このような溶存酸素又は水素イオンの還元反応によって生成した水酸化物イオンが四級化アミジニウムと反応して消失するので、液出が防止できると考えられていた。しかしながら、陰極側電極-電解液界面部分のpH値が12以下では、水酸化物イオンと四級化アミジニウムとの反応が完全に進行せず水酸化物イオンが残存することが判明した。したがって、液出は四級アンモニウム塩より改善されるものの、完全には抑制しきれない。

【0024】これに対して本願発明では、陰極電極3の表面に金属塩化物からなる皮膜を形成するとともに、陰極引出し手段の表面に陽極酸化皮膜層からなる絶縁層を形成している。そのため、図3（b）に示すように、陰極電極3の自然電位E₃が陰極引出し手段の自然電位E₁よりも貴な電位を示すようになり、陰極電極3と陰極引出し手段との電位を逆転させることができる。

【0025】すなわち、本願発明において直流が負荷されると、まず最初に陰極電極3に電流が流れて陰極電極3上で溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生する。そして、この還元反応に電解液の酸化剤の還元反応が相俟って、活表面積が陰極引出し手段よりも大きく陰極電極3の分極抵抗は、陰極引出し手段の分極抵抗よりも著しく小さくなる。そのため電解コンデンサの漏れ電流の定格値I₁となる電位E₁は、従来の電位E₁に比べて著しく貴の方向にシフトする。そして、陰極引出し手段の表面に形成された絶縁層が望み電流I₁を抑制するため、陰極引出し手段の近傍における塩基性水酸化物の生成が殆ど見られなくなり、封口体等への悪影響を低減することができるようになる。

【0026】なお、陰極電極3に塩化チタン等の金属塩化物を蒸着等の手段により被覆させる技術は従来から提案されている（例えば特開平2-117123号公報、特開平4-61109号公報、特開平4-329620号公報）。しかしながら、これらの提案は、陰極液滴の表面積の拡大を目的としたものであり、本願発明のように陰極電極3と陰極引出し手段の電位の逆転を目的としたものではない。すなわち、本願発明においては表面積の拡大を意図していないため、陰極電極3表面の全部に金属塩化物を被覆する必要はない。例えば一方の表面にのみ塩化チタンを被覆し、あるいは一定の割合の面積で塩化チタンを被覆すれば同様の効果が得られることを確認している。また、表面に塩化チタンを被覆した陰極電極3のみを用いても、図3（b）に示した陰極側のリード線に流れる電流I₁を完全に抑制することはできず、結果として長時間の直流電流の印加により液出してしまいうことも確認している。

【0027】また、無負荷で放置した場合、従来の電解コンデンサにおいては、リード線5と陰極電極3の電位が異なるので、リード線5と陰極電極3で局部電池が構成されることになる。そして、上記のように、自然浸漬電位E₁

の方が陰極槽の自然浸漬電位 E_2 よりも貴な電位を示すので、リード線5の近傍に溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生し、水酸化物イオンを生成して、封口精度の悪化を引き起こすことになる。

【0028】しかしながら、本発明においては、陰極槽に表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成した電極箔を用いており、陰極槽の自然浸漬電位 E_2 の方がリード線5の自然浸漬電位 E_1 よりも貴な電位を示すので、溶存酸素又は水素イオンの還元反応は陰極箔側で生じる。つまり、リード線5の近傍では水酸化物イオンが発生せず、したがって、リード線5と封口ゴムの密着精度が悪化して流出を引き起こすようなことはない。

【0029】さらに、無負荷放置の際に、陽極側の外部接続部と陰極側の外部接続部が接触した場合に、リード線4に陰極箔よりも貴であるアルミニウム等を用いると、陽極側のリード線4と陰極箔で局部電池を構成して、リード線4の近傍で溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生することになる。その結果、陽極側において水酸化物イオンが生成され、封口精度の悪化を引き起こしてしまう。したがって、リード線4は、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、酸化アルミニウムからなる絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆うことによって、陰極箔よりも単なる状態にすることが好ましい。

【0030】以上のような理由によって、本願発明においては、負荷、無負荷ともに、流出が防止されているものと思われる。

【0031】

【実施例】次にこの発明について実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は従来と同じ構造をとっている。図1、図2を参照して説明する。コンデンサ素子1は陽極電極箔2と陰極電極箔3をセパレータ1を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出用のリード線4、陰極引出用のリード線5がそれぞれ接続されている。

【0032】これらのリード線4、5は、電極箔に当接する接続部7とこの接続部7と一体に形成した丸棒部6、および丸棒部6の先端に固着した外部接続部8からなる。また、接続部7および丸棒部6は99%のアルミニウム、外部接続部8は銅メッキ銅線（以下C.P線という）からなる。このリード線4、5の、少なくとも丸

棒部6の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による化成処理により酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜が形成されている。このリード線4、5は、接続部7においてそれぞれステッチや超音波溶接等の手段により両極電極箔2、3に電気的に接続されている。

【0033】陽極電極箔2は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして片面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。

【0034】また、陰極電極箔3は、陽極電極箔2と同様に純度99.9%のアルミニウム箔をエッチングしたものをを用いる。そして、この陰極電極箔3の表面の全部に窒化チタン、又は窒化ジルコニウムを蒸着法により被覆している。なお、この実施例において窒化チタン等の金属窒化物からなる皮膜層は、陰極電極箔3の全面に被覆しているが、必要に応じて陰極電極箔3の一部、例えば陰極電極箔3の一面のみに金属窒化物を被覆してもよい。

【0035】上記のように構成したコンデンサ素子1に、電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。電解液としてはアープチロラクトン（75部）を溶媒とし、溶質としてフタル酸モノ1,2,4-トリメチルイミダゾリン（メチル）四級化塩（25部）を溶解し、酸化剤を1部添加したものをを用いる。

【0036】以上のような電解液を含浸したコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開閉部に封口体9を装着するとともに、外装ケース10の端部に絞り加工を施して外装ケース10を密封する。封口体9は、例えばブチルゴム等の弾性ゴムからなり、リード線4、5をそれぞれ挿入する貫通孔を備えている。

【0037】以上のように構成した電解コンデンサと、比較例及び、従来例の電解コンデンサとを比較した。条件は、105℃で2000時間、定格電圧を35V負荷し、その後の電解液の流出の有無について判定を行った。その結果を（表1）に示す。また、105℃で2000時間放置し、同様に電解液の流出の有無について判定を行った。その結果を（表2）に示す。

【0038】

【表1】

| | 陰極箔 | 金属窒化物厚 (μm) | リード線 化成処理 | 酸化剤 | 液出 |
|------|---------|-----------------------------|--------------|-----------|-------|
| 実施例1 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | パラントフェノール | 0/25 |
| 実施例2 | ZrN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | パラントフェノール | 0/25 |
| 比較例1 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | なし | 1/25 |
| 比較例2 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | なし | パラントフェノール | 1/25 |
| 比較例3 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | なし | なし | 3/25 |
| 比較例4 | 99.9%Al | — | あり | パラントフェノール | 7/25 |
| 比較例5 | 99.9%Al | — | あり | なし | 7/25 |
| 比較例6 | 99.9%Al | — | なし | パラントフェノール | 7/25 |
| 従来例1 | 99.9%Al | — | なし | なし | 10/25 |

【0039】

* * 【表2】

| | 陰極箔 | 金属窒化物厚 (μm) | リード線 化成処理 | 酸化剤 | 液出 |
|------|---------|-----------------------------|--------------|-----------|------|
| 実施例1 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | パラントフェノール | 0/25 |
| 実施例2 | ZrN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | パラントフェノール | 0/25 |
| 比較例1 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | あり | なし | 1/25 |
| 比較例2 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | なし | パラントフェノール | 1/25 |
| 比較例3 | TiN 蒸着 | 0.04~0.5 | なし | なし | 2/25 |
| 比較例4 | 99.9%Al | — | あり | パラントフェノール | 6/25 |
| 比較例5 | 99.9%Al | — | あり | なし | 6/25 |
| 比較例6 | 99.9%Al | — | なし | パラントフェノール | 6/25 |
| 従来例1 | 99.9%Al | — | なし | なし | 8/25 |

【0040】(表1)、(表2)から明らかなように、負荷、無負荷の両方において、電解液の溶質として環状アミジンの四級塩を用いた場合、陰極電極箔に金属窒化物からなる皮膜を形成した比較例3にみられるように、ある程度液出は抑制できるものの、完全に抑制すること※50

※は困難である。また、電解液にニトロ化合物等の酸化剤に添加した比較例6においても液出を防ぐことはできないし、陰極電極の引出し手段である陰極側のリード線の丸棒部に例えば酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜等の絶縁層を形成した比較例5においても、液出は防

げない。さらに、以上の、陰極電極箔に金属窒化物皮膜を形成すること、電解液に酸化剤を添加すること、リード線の丸棒部に絶縁層を形成することの三つの要素のうち、二つの要素を組み合わせた比較例1、2、4においても、液出を完全に防止することはできない。本願に挙げた3つの要素を全て組み合わせた実施例1、2において、完全に液出を防止することができる。

【0041】次に、この発明の別の実施例について説明する。コンデンサの構造、製法は上記実施例と同様であり、リード線の丸棒部にはりん酸アンモニウム中で化成処理を施した。電解液として、アープチロラクトン（75部）を溶媒とし、溶質としてフタル酸モノ1、2、4*

* ートリメチルイミダゾリン（メチル）四級化塩以外の環状アミジン化合物の四級塩（25部）を溶解し、酸化剤としてパラニトロフェノールを1部添加したものを用いた。条件は、105℃で2000時間、定格電圧を35V負荷し、その後の電解液の液出の有無について判定を行った。その結果を（表3）に示す。また、105℃で2000時間放置し、同様に電解液の液出の有無について判定を行った。その結果を（表4）に示す。試験はそれぞれ密閉状態で行った。

【0042】

【表3】

| | 溶質 | 陰極箔 | 液出 |
|------|--|---------|-------|
| 実施例3 | フタル酸モノ（1-エチル-2-メチルイミダゾリン）メチル四級化塩 | TIN 蒸着 | 0/50 |
| 実施例4 | フタル酸モノ（1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕ノネン-5）メチル四級化塩 | TIN 蒸着 | 0/50 |
| 実施例5 | フタル酸モノ（1,2-ジメチルイミダゾール）メチル四級化塩 | TIN 蒸着 | 0/50 |
| 比較例7 | フタル酸モノ（1-エチル-2-メチルイミダゾリン）メチル四級化塩 | 99.9%AL | 5/50 |
| 比較例8 | フタル酸モノ（1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕ノネン-5）メチル四級化塩 | 99.9%AL | 9/50 |
| 比較例9 | フタル酸モノ（1,2-ジメチルイミダゾール）メチル四級化塩 | 99.9%AL | 13/50 |

【0043】

※ ※【表4】

| | 溶質 | 陰極箔 | 液出 |
|------|--|---------|-------|
| 実施例3 | フタル酸モノ (1-エチル-2-メチルイミダゾリン) メチル四級化塩 | TiN 蒸着 | 0/50 |
| 実施例4 | フタル酸モノ (1,5-ジアザピシクロ [4,3,0] ノネン-5) メチル四級化塩 | TiN 蒸着 | 0/50 |
| 実施例5 | フタル酸モノ (1,2-ジメチルイミダゾール) メチル四級化塩 | TiN 蒸着 | 0/50 |
| 比較例7 | フタル酸モノ (1-エチル-2-メチルイミダゾリン) メチル四級化塩 | 99.9%AL | 5/50 |
| 比較例8 | フタル酸モノ (1,5-ジアザピシクロ [4,3,0] ノネン-5) メチル四級化塩 | 99.9%AL | 8/50 |
| 比較例9 | フタル酸モノ (1,2-ジメチルイミダゾール) メチル四級化塩 | 99.9%AL | 12/50 |

【0044】(表3)、(表4)から明らかなように、負荷、無負荷とも、本願発明において、フタル酸モノ1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン(メチル)四級化塩以外の環状アミン化合物の四級塩を用いた実施例3～5においても、液出は完全に抑制されている。

【0045】

【発明の効果】この発明によれば、陰極電極箔の表面に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成するとともに、陰極引出し手段の表面に陽極酸化皮膜層からなる絶縁層を形成しているため、陰極電極箔と陰極引出し手段との電位を逆転させることができる。そして、電解液中の酸化剤の還元作用によって陰極電極箔の電位をさらに優位にすることができる。さらに、陽極引出し手段の表面に陽極酸化皮膜からなる絶縁層を形成して、陰極箔の電位を優位にすることができる。したがって、負荷、無負荷の双方において、環状アミン化合物の四級塩を電解液の溶質に用いた電解コンデンサでの陰極電極引出し手段もしくは、陽極電極引出し手段からの液出を防止することができ、電解液の減少に伴う静電容量の低下が防止され、電解コンデンサの長寿命化、高信頼性化を図ること*

*ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電解コンデンサの構造を示す内部断面図である。

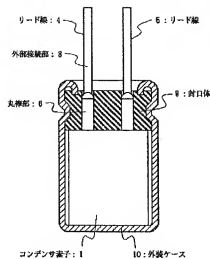
【図2】コンデンサ素子の構造を示す分解斜視図である。

【図3】電解コンデンサの陰極部でのカソード分極抵抗を示すグラフである。

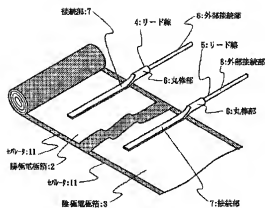
【符号の説明】

- 1 コンデンサ素子
- 2 陽極電極箔
- 3 陰極電極箔
- 4 陽極引出し用のリード線
- 5 陰極引出し用のリード線
- 6 丸棒部
- 7 接続部
- 8 外部接続部
- 9 封口体
- 10 外装ケース
- 11 セパレータ

【図1】

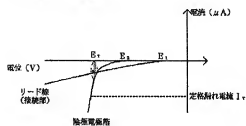


【図2】



【図3】

(a) 実測例のカソード分極抵抗



(b) 本発明のカソード分極抵抗

